

и следует рассматривать полученные результаты. Факт деформации макромолекул ПАА (с ММ=2·10<sup>6</sup>) в водном растворе ( $c=0,1$  г/дл) в ламинарном потоке ( $\dot{\gamma}=200-1000$  с<sup>-1</sup>) был продемонстрирован в работе [12]. Полученные данные свидетельствуют о формировании частиц новой фазы при наложении ламинарного потока независимо от структуры и способа получения образцов ПАА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кленин В. И., Колнибоготук Н. К., Шпакова Н. А., Аксельрод Г. З., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 208.
2. Peter S., Noetzel W. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1962, B, 183, № 2, S. 97.
3. Ver Strate G., Philippoff W. Polymer Letters, 1974, v. 12, p. 267.
4. Бишкое С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 603.
5. Wolf B. A., Kramer H. Polymer Letters, 1980, v. 18, № 12, p. 789.
6. Васильев В. Г., Козлов О. А., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 15, с. 938.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 720.
8. Будтов В. П., Домничева Н. А., Трапезникова Т. В., Еженкова Л. Л., Розенберг М. Э. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1210.
9. Кленин В. И., Хлебцов Н. Г., Северинов А. В., Лебедева Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2136.
10. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. В кн.: Теория формирования химических волокон. М.: Химия, 1975, с. 91.
11. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах. М.: Химия, 1980, с. 9.
12. Ahmad N., Heller W., Nakagaki M. J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 31, № 4, p. 565.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
14.III.1984

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

УДК 541.64:535.4

## СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-Н-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

Косимов А. С., Киргизбаева М. Ю., Уринов Э.,  
Ашурев Н. Р., Рашидов С. Ш.

Полимеры, содержащие в боковой цепи лактамные кольца, привлекают все большее внимание исследователей, благодаря комплексу ценных физико-химических свойств [1, 2]. Изучение поведения таких полимеров в растворе может оказаться полезным с точки зрения подбора оптимальных условий целенаправленного синтеза и модификации их в зависимости от назначения конечного продукта. Имеющиеся в литературе сведения не дают достаточно полного представления о свойствах растворов поли-N-винилкапролактама [1-4].

В настоящей работе методом светорассеяния и вискозиметрии исследованы растворы поли-N-винилкапролактама (ПВК) в ДМФА и в этиловом спирте, изучено влияние природы растворителя на конформационные характеристики макромолекул ПВК.

ПВК получали радикальной полимеризацией N-винилкапролактама в присутствии ДАК в ДМФА при 330 К. Образец фракционировали методом осаждения в системе ДМФА – диэтиловый эфир<sup>1</sup>. Измерение характеристических вязкостей  $[\eta]$  полученных фракций проводили в вискозиметре типа Уббелоде при 298 К в ДМФА и этаноле. Рассеяние света измеряли на фотоэлектрическом приборе марки ФПС-3 при  $293 \pm 0,2$  К в неполяризованном свете с длиной волны 436 нм в ДМФА. Инкременты показателя преломления  $\Delta n/c$  измеряли на рефрактометре Пульфриха. Молекулярные массы  $M_w$  фракций вычисляли по методу Зимма [5, 6].

<sup>1</sup> Авторы благодарят К. Ибрагимова за предоставленные образцы.

Оценка ММП образца ПВК по результатам фракционирования указала на его относительно малую степень молекулярной дисперсии; параметр Шульца, характеризующий полидисперсность полимерного образца, составлял величину 0,5.

На рис. 1 приведены логарифмические зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  ПВК в ДМФА и этаноле, которым соответствуют следующие уравнения Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = 3,98 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_w^{0,56} \text{ (ДМФА)}$$

$$[\eta] = 0,25 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_w^{0,80} \text{ (этанол)}$$

Значения показателя степени  $a$  в этих уравнениях указывают, что ДМФА для ПВК по своим свойствам близок к  $\theta$ -растворителю [7], этанол

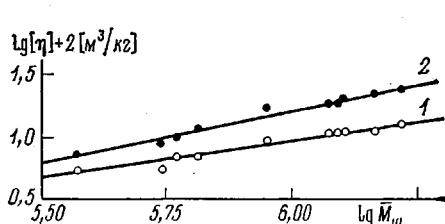


Рис. 1

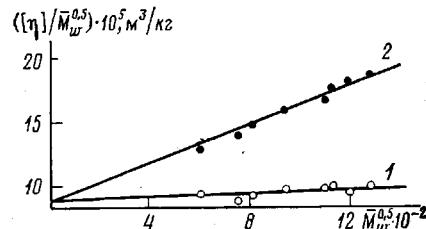


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  для растворов ПВК в ДМФА (1) и в этаноле (2)

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]/\bar{M}_w^{0,5}$  от  $\bar{M}_w^{0,5}$  для растворов ПВК в ДМФА (1) и в этаноле (2)

же по качеству является термодинамически «хорошим» растворителем. Это подтверждается и значениями величин  $[\eta]$  большими и констант Хаггинса  $k_x$  меньшими в этаноле по сравнению с ДМФА.

Отклонения  $a$  от величины, характерной для непротекаемых клубков в  $\theta$ -условиях для растворов ПВК в этаноле, обусловлены отклонением от идеальности раствора вследствие наличия объемных эффектов [5, 7]. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что поведение макромолекул ПВК в ДМФА и этаноле может быть описано моделью непротекаемого клубка в хорошем растворителе; это подтверждается значениями второго вириального коэффициента  $A_2$ , изменяющимися в пределах  $(3-6) \cdot 10^{-3}$  моль· $m^3/kg^2$ , средними величинами констант Хаггинса, характерными для гауссоклубков ( $0,3-0,5$ ).

Оценку термодинамической гибкости макромолекул ПВК проводили по методике Штокмайера – Фиксмана [8], учитывающей наличие объемных эффектов и пренебрегающей протеканием клубков

$$[\eta]/M^{1/2} = \Phi_0 (\bar{h}_0^2/M)^{1/2} + 0,51 B \Phi_0 M^{1/2} = \Phi_0 (\lambda A/M_0)^{1/2} + 0,51 B \Phi_0 M^{1/2},$$

где  $\Phi_0$  – константа Флори, равная  $2,8 \cdot 10^{20}$ ;  $M_0$  – молекулярная масса повторяющегося звена;  $\lambda$  – длина проекции мономерного звена в направлении основной оси;  $B$  – параметр термодинамического взаимодействия полимер – растворитель, параметр дальнодействия;  $\bar{h}_0^2$  – средний невозмущенный квадрат расстояния между концами полимерной цепи.

Графическое построение в соответствии с этой теорией [8] изображено на рис. 2. Величина отрезка  $K_b$ , отсекаемого на оси ординат этих зависимостей, позволяет определять значения невозмущенных размеров полимерной цепи  $b = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$  ( $\bar{h}_{cb}^2$  – средний невозмущенный квадрат расстояния между концами макромолекулы при свободном вращении звеньев цепи;  $\bar{h}_{cb}^2 = 3,08 \cdot 10^{-10}/M/M_0$  м [6]), а также величину термодинамического сегмента Куна  $A$ . Как видно из рис. 2,  $K_b$  не зависит от природы растворителя. Полученные значения сегмента Куна  $A = 24 \cdot 10^{-10}$  м и  $b = 2,52$  ха-

рактерны для гауссовых цепей с сильным гидродинамическим взаимодействием.

Значения коэффициентов набухания  $\alpha$  для растворов ПВК в ДМФА, рассчитанных из соотношения  $\alpha^2 = [\eta]/[\eta]_0$ , где  $[\eta]_0 = K_0 \sqrt{M}$  [9], в пределах значений молекулярных масс  $0,3 \cdot 10^6 - 1,67 \cdot 10^6$  слабо зависят от них и составляют 1,01–1,06, что подтверждает предположение о близости ДМФА по своим качествам к идеальным растворителям. Значения  $\alpha$  фракций ПВК в этаноле заметно больше единицы (1,15–1,32), это подтверждает высказанное ранее утверждение о том, что значение экспоненты  $a=0,8$  для этанола обусловлено неидеальностью растворителя: макромолекулы ПВК испытывают в этаноле довольно заметное набухание по сравнению с ДМФА.

Из совпадения значений гибкостей в ДМФА и этаноле можно сделать вывод об отсутствии каких-либо специфических взаимодействий (ассоциация молекул растворителя с полимером, склонность растворителя к самоассоциации) [10] макромолекул ПВК с различными по природе растворителями, что свидетельствует в данном случае о корректности используемого метода экстраполяции данных по измерению вязкости растворов для определения невозмущенных размеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970, с. 134.
2. Cobianu N., Marculescu B., Boghina C., Vasilescu S. D., Matache S. Mater. Plast., 1973, v. 10, № 2, p. 75.
3. Кирш Ю. Э., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М., Кобяков В. В., Синицына Л. А., Островский С. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2734.
4. Брянцев Б. И., Никитина Т. Х., Панов В. П. Фармац. журн., 1983, т. 17, № 8, с. 1006.
5. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 122.
6. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 145.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 126.
8. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 1, p. 137.
9. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981, с. 53.
10. Dondos A., Benoit H. Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 279.

Институт химии и физики полимеров  
АН УзССР

Поступила в редакцию  
23.III.1984

УДК 541.64:536.4

#### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИИМИДОВ АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

*Жубанов Б. А., Миркаримова Г. М., Леонова М. Б.,  
Сазанов Ю. Н., Алмабеков О. А., Шибаев Л. А.,  
Даузнгайэр С. А.*

На основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот получены термостойкие полимеры [1], по ряду свойств не уступающие ароматическим полииimidам. Между тем в литературе отсутствуют систематические исследования по термической деструкции алициклических полииimidов [2]. В связи с этим в настоящей работе приведены результаты анализа термической и термоокислительной деструкции арилалициклических полимеров, исследованных методами ТГА, термоволюметрическим (ТВА) и масс-спектрометрическим термическим (МТА).

Исследовали мелкодисперсные порошки полимеров, полученные двухстадийным методом на основе диаминодифенилового эфира и диангидридов трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-дец-7-ен-, -7-изо-пропил-, -7-хлор-дец-7-ен-3,4,9,10 тет-